

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**BEST AVAILABLE COPY**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

REC'D 28 JUN 2000

WIPO

PCT

## 대한민국 특허청

KOREAN INDUSTRIAL  
PROPERTY OFFICE

EJU

KR00/580

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto  
is a true copy from the records of the Korean Industrial  
Property Office.

출원번호 :  
Application Number

특허출원 2000년 제 7342 호

출원년월일 :  
Date of Application

2000년 02월 16일

출원인 :  
Applicant(s)

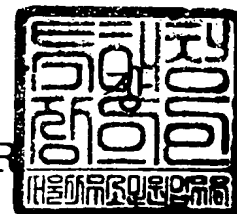
주식회사 엘지화학

PRIORITY  
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000 년 04 월 21 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2000.02.16
【발명의 명칭】	폴리올레핀 중합용 촉매의 제조방법
【발명의 영문명칭】	METHOD FOR PREPARING CATALYST FOR POLYOLEFIN POLYMERIZATION
【출원인】	
【명칭】	주식회사 엘지화학
【출원인코드】	1-1998-001275-0
【대리인】	
【성명】	김성기
【대리인코드】	9-1998-000093-9
【포괄위임등록번호】	1999-011897-6
【대리인】	
【성명】	송병옥
【대리인코드】	9-1998-000288-0
【포괄위임등록번호】	1999-011898-3
【발명자】	
【성명의 국문표기】	최홍기
【성명의 영문표기】	CHOI, HONG KI
【주민등록번호】	630116-1690913
【우편번호】	555-200
【주소】	전라남도 여천시 중흥동 754번지
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	윤주기
【성명의 영문표기】	YOUN, JOO KEE
【주민등록번호】	680412-1249812
【우편번호】	555-200
【주소】	전라남도 여천시 중흥동 754번지
【국적】	KR

**【발명자】**

**【성명의 국문표기】** 박철영  
**【성명의 영문표기】** PARK, CHURL YOUNG  
**【주민등록번호】** 601201-1567018  
**【우편번호】** 555-200  
**【주소】** 전라남도 여천시 중흥동 754번지  
**【국적】** KR

**【발명자】**

**【성명의 국문표기】** 오재승  
**【성명의 영문표기】** OH, JAE SEUNG  
**【주민등록번호】** 550623-1558711  
**【우편번호】** 305-340  
**【주소】** 대전광역시 유성구 도룡동 타운하우스 7동 101호  
**【국적】** KR

**【심사청구】**

청구

**【취지】**

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인  
 김성기 (인) 대리인  
 송병옥 (인)

**【수수료】**

<b>【기본출원료】</b>	20 면	29,000 원
<b>【가산출원료】</b>	8 면	8,000 원
<b>【우선권주장료】</b>	0 건	0 원
<b>【심사청구료】</b>	12 항	493,000 원
<b>【합계】</b>		530,000 원

**【첨부서류】**

1. 요약서·명세서(도면)\_1통

**【요약서】****【요약】**

본 발명은 올레핀 중합에 대한 활성이 높으며, 생성 중합체 입도분포가 매우 균일하고, 평균입도 조절이 용이한 폴리올레핀 중합용 티탄 촉매의 제조방법에 관한 것이다.

이를 위하여 본 발명은 마그네슘, 티탄, 및 할로젠을 필수성분으로 하는 폴리올레핀 중합용 티탄 촉매의 제조방법에 있어서, a) i) 마그네슘 화합물 ii) 탄소수 6 이상의 알코올; 및 iii) 탄화수소 용매를 교반시켜서 균질용액을 제조하는 단계; b) 상기 a) 단계에서 얻어진 균질용액에 탄소수 5 이하의 알코올을 첨가하여 혼합물을 제조하는 단계; c) 상기 b) 단계에서 얻어진 혼합물을 할로젠화티탄 화합물과 접촉시키는 단계를 포함하는 폴리올레핀 중합용 티탄 촉매의 제조방법을 제공한다.

본 발명의 제조방법은 실온(25 ℃) 이상의 상대적으로 높은 온도에서 마그네슘화합물의 균질용액에 4 개의 할로젠화 티탄과 접촉시켜도 제조되는 고휘 촉매의 중합체는 입도 분포가 매우 균일하고, 촉매 제조시 촉매 입도 크기의 조절이 용이하여 다양한 입도 분포를 갖는 중합체의 제조가 가능하며, 바람직하지 않은 미세입자의 양이 적은 중합체의 제조가 가능할 뿐만 아니라, 이를 적용한 올레핀 중합에 있어서, 촉매의 활성 및 비중이 매우 높고, MFR(melt flow ratio, 21.4kg/2.14kg)이 큰 중합체를 얻을 수 있다.

**【색인어】**

마그네슘, 티탄, 할로젠, 폴리올레핀 중합, 티탄 촉매, 알코올, 탄화수소 용매, 균질 용액

**【명세서】****【발명의 명칭】**

폴리올레핀 중합용 촉매의 제조방법 {METHOD FOR PREPARING CATALYST FOR POLYOLEFIN POLYMERIZATION}

**【발명의 상세한 설명】****【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<1> [산업상 이용분야]

<2> 본 발명은 올레핀 중합에 대한 활성이 높으며, 생성 중합체 입도분포가 매우 균일하고, 평균입도 조절이 용이한 폴리올레핀 중합용 티탄 촉매의 제조방법에 관한 것이다.

<3> [종래 기술]

<4> 지글러형 촉매를 사용하여 중합한 중합체의 크기는 일반적으로 사용된 촉매의 크기에 영향을 받는다. 이러한 복제 현상 때문에 촉매 제조시 지글러형 촉매의 크기 및 입도분포를 조절하는 기술은 원하는 입도크기를 갖는 중합체를 생성하는 중요한 열쇠가 된다. 이러한 이유로 촉매의 크기를 조절하는 많은 기술이 발표되었고 이들은 흔히 담지체를 다양한 방법으로 처리하는 것으로 이루어지며, 그 중의 하나로 담지체를 가용성 용매에 용해한 후 재결정하는 기술이 문헌에 많이 나타나고 있다.

<5> 상기 재결정 방법에 있어서, 알코올, 알데히드, 아민 등과 같은 가용성 용매는 가장 흔히 사용되는 담지체 중의 하나인 염화마그네슘의 이들 용매에 대한 용해도가 높기 때문에 많이 사용된다. 그 중에서 탄소수 6 이상의 알코올, 특히 옥탄올은 데칸, 케로

센, 헥산 등과 같은 탄화수소 용매와 함께 사용시 100 ℃ 이상의 고온에서 마그네슘을 완전히 용해시켜 실온에서도 마그네슘 화합물이 재침전하지 않는 균질용액 상태로 존재하게 된다. 이러한 형태의 균질용액은 다양한 처리방법을 통하여 고형성분의 촉매를 제조할 수 있다. 가장 쉽게는 이 균질용액을 사염화티탄과 같은 4 개의 할로겐화티탄 화합물과 접촉하면 고형상태의 티탄 화합물을 얻을 수 있다. 이러한 방법은 용액의 온도를 낮추거나, 비용매를 가하여 재결정하는 과정을 생략하고 액체상태의 마그네슘 화합물의 균질용액을 할로겐화티탄 화합물과 직접반응시켜서 고형 촉매를 형성할 수 있기 때문에 촉매 제조가 용이하며, 활성이 우수하고 중합체의 비중이 매우 크고 입도분포가 매우 균일하다는 장점이 있다.

<6>      상기 방법으로 제조되는 촉매는 -20 ℃와 같은 저온에서 사염화티탄 화합물에 마그네슘 균질용액을 천천히 가하여 제조되며 평균 입도크기가 크며 바람직하지 못한 미세입자의 양이 적을 뿐 아니라 촉매의 활성이 우수하고 비중이 매우 크고 MFR값이 큰 중합체를 제조할 수 있다. 그러나 실온과 같은 상대적으로 높은 온도에서 사염화티탄 화합물에 마그네슘 균질용액을 가하여 촉매를 제조시 중합체의 평균입도가 현저히 감소하며 바람직하지 않은 미세입자의 함량이 크게 증가하고 중합체의 비중이 크게 감소한다. 하지만 상기제조 방법에서 반응물을 가하는 순서를 바꾸어 마그네슘 균질용액에 사염화타탄을 천천히 가하여 촉매를 제조할 시는 실온과 같은 상대적으로 높은 온도에서도 저온에서 사염화티탄 화합물에 마그네슘 균질용액을 가하여 제조한 촉매와 같이 평균입자크기가 크고 바람직하지 못한 미세입자의 양이 적으며 활성이 높고 중합체의 비중이 우수한 촉매를 제조할 수 있다. 그러나 중합체의 MFR값은 크게 감소하게 된다.

<7>      따라서 상온에서도 제조된 촉매는 중합체의 입도 분포가 매우 균일하고, 촉매 제조



시 촉매 입도 크기의 조절이 용이하여 다양한 입도분포를 갖는 중합체의 제조가 가능하며, 바람직하지 않은 미세입자의 양이 적은 중합체의 제조가 가능할 뿐만 아니라, 이를 적용한 올레핀 중합에 있어서, 촉매의 활성 및 비중이 높고 MFR(melt flow ratio, 21.4kg/2.14kg)이 큰 중합체를 얻을 수 있는 폴리올레핀 중합용 촉매의 제조방법이 필요하다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <8> 본 발명은 상기 종래기술의 문제점을 고려하여, 마그네슘화합물의 균질용액을 4 가의 할로젠화티탄 화합물과 접촉시켜 폴리올레핀 중합용 티탄 촉매를 제조하는 방법에 있어서, 실온(25 ℃) 이상의 상대적으로 높은 온도에서도 마그네슘화합물의 균질용액과 할로젠화티탄 화합물을 접촉시켜 제조되는 촉매입자는 중합체의 입도 분포가 균일하고 촉매제조시 촉매 입도 크기의 조절이 용이하여 다양한 입도분포를 갖는 중합체의 제조가 가능하며, 바람직하지 않은 미세입자의 양이 적은 중합체를 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 촉매의 활성 및 비중이 매우 높고, MFR값이 큰 중합체를 얻을 수 있는 폴리올레핀 중합용 티탄 촉매의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

【발명의 구성 및 작용】

- <9> [과제를 해결하기 위한 수단]
- <10> 본 발명은 상기 목적을 달성하기 위하여,
- <11> 마그네슘, 티탄, 및 할로젠을 필수성분으로 하는 폴리올레핀 중합용 티탄 촉매의 제조방법에 있어서,
- <12> a) i) 마그네슘 화합물

- <13> ii) 탄소수 6 이상의 알코올; 및
- <14> iii) 탄화수소 용매
- <15> 를 교반시켜서 균질용액을 제조하는 단계;
- <16> b) 상기 a)단계에서 얻어진 균질용액에 탄소수 5 이하의 알코올을 첨가하여
- <17> 혼합물을 제조하는 단계;
- <18> c) 상기 b)단계에서 얻어진 혼합물을 할로겐화티탄 화합물과 접촉시키는
- <19> 단계
- <20> 를 포함하는 폴리올레핀 중합용 티탄 촉매의 제조방법을 제공한다.
- <21> 또한 본 발명은 상기의 제조방법으로 제조되는 폴리올레핀 중합용 고형 티탄 촉매를 제공한다.
- <22> 이하에서 본 발명을 상세히 설명한다.
- <23> [작 용]
- <24> 본 발명은 마그네슘화합물의 균질용액에 4 개의 할로겐화티탄 화합물과 접촉시켜서 제조되는 티탄 촉매의 제조방법에 있어서, 마그네슘 균질용액에 탄소수 5 이하의 알코올을 첨가하고, 혼합물의 마그네슘 농도 및 필요시 할로겐화티탄 화합물과의 최초 접촉 온도를 조절함으로써, 실온(25 ℃) 이상의 상대적으로 높은 온도에서 마그네슘화합물과 티탄화합물을 접촉시켜도 제조되는 티탄 촉매는 입도 크기 조절이 용이하고, 촉매의 활성이 매우 높고, MFR값이 크고 비중이 높은 중합체를 얻을 수 있는 폴리올레핀 중합용 티탄 촉매의 제조방법을 제공하는 것이다.
- <25> 본 발명의 촉매는 마그네슘 화합물과 탄소수 6 이상을 가지는 알코올을 탄화수소

용매와 같이 사용하여 마그네슘 화합물의 균질용액을 만든 후, 탄소수 1 내지 5의 알코올 한 종류 이상을 첨가한 혼합물을 액상형태의 4 개의 할로젠화티탄 화합물과 접촉시켜 형성되는 고형성분으로 마그네슘, 티탄, 및 할로젠을 필수성분으로 포함한다.

<26> 본 발명에 사용된 마그네슘화합물은 환원성이 없는 것으로, 이러한 것으로는 염화 마그네슘, 브롬화마그네슘, 불화마그네슘, 요드화마그네슘 등의 할로젠화마그네슘; 메톡시염화마그네슘, 에톡시염화마그네슘, 이소프로톡시염화마그네슘, 부톡시염화마그네슘, 옥톡시염화마그네슘 등과 같은 알콕시할로젠화마그네슘; 페녹시염화마그네슘 등과 같은 알릴옥시 할로젠화 마그네슘; 에톡시마그네슘, 이소프로톡시마그네슘, 부톡시마그네슘 등과 같은 알콕시마그네슘 등이며. 이들 마그네슘화합물은 둘 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 그 중에서 할로젠화 마그네슘이 바람직하며, 특히 염화마그네슘이 더 바람직하다.

<27> 본 발명에 사용된 탄소수 6 이상을 가지는 알코올은 n-헥산을, n-헵탄올, n-옥탄올, 데칸올, 도데칸올, 2-메틸펜탄올, 2-에틸부탄올, 2-에틸헥산을 등의 알리파틱 알코올; 시클로헥산을, 메틸시클로헥산을 등과 같은 아릴시클릭 알코올; 벤질알콜, 메틸벤질알콜, 이소프로필벤질알콜,  $\alpha$ -메틸벤질알콜등의 아로마틱 알코올등이며, 이들을 두 종류이상 혼합하여 사용할 수도 있으며, 그 중에서 알리파틱 알코올이 바람직하며, 특히 2-에틸헥실 알코올이 더 바람직하다.

<28> 마그네슘 화합물의 균질용액은 상기 마그네슘 화합물과 탄소수 6 이상의 알코올을 탄화수소와 함께 접촉시켜 얻을 수 있으며, 이때 사용 가능한 탄화수소는 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 데칸, 도데칸, 테트라데칸, 케로센 등과 같은 알리파틱 탄화수소; 시클릭펜탄, 시클릭헥산, 시클릭옥탄, 메틸 시클릭펜탄, 메틸시클릭헥산 등과 같은 알리시클릭 탄화수소; 벤젠, 톨루엔, 자이렌, 에틸벤젠, 큐멘등의 아로마틱 탄화수소; 디클로로에탄

, 디클로로펜탄, 트리클로로에탄, 사염화탄소, 클로로벤젠 등과 같은 할로젠화 탄화수소 등이며, 그 중에서 알리파틱 탄화수소가 바람직하며, 특히 헥산, 헵탄, 또는 데칸이 더 바람직하다. 탄소수 5 이하의 알코올을 대신 사용할 수 있지만 마그네슘 화합물에 대한 물비가 대략 15 배는 되어야 완전히 용해되며, 이보다 적을 경우 실온에서 마그네슘 화합물의 알코올 침전물이 형성될 수 있다.

<29>        마그네슘 화합물의 균질용액은 마그네슘화합물, 탄소수 6 이상의 알코올과 포화탄화수소를 단순히 혼합, 교반하여 형성할 수 있지만 열을 가하는 것이 마그네슘 화합물의 용해에 크게 도움이 된다. 용해온도는 100~150 ℃가 바람직하게 사용된다. 이때 사용하는 탄소수 6 이상의 알코올은 마그네슘화합물 1 몰당 0.5~10 몰이며 바람직하게는 1.5~5 몰이 유용하다. 마그네슘 화합물의 용해는 사용한 마그네슘화합물, 알코올과 탄화수소의 종류 및 물비에 따라 다르지만 일반적으로 알코올의 물비가 높을수록, 용해 온도가 높을수록 용해가 용이하며, 마그네슘화합물이 완전히 용해되지 않았을 경우 상기 알코올을 더 가하거나 온도를 더 높이면 마그네슘화합물의 용해에 도움이 된다.

<30>        다음으로 상기 마그네슘화합물의 균질용액에 탄소수 5 이하의 알코올을 한 개 이상 가하여 혼합물을 형성한다. 이때 탄소수 5 이하의 알코올의 마그네슘화합물에 대한 물비는 0.5~6 몰이며, 특히 0.5~3 몰이 바람직하다. 이러한 탄소수 5 이하의 알코올의 예로는 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, n-부탄올, tert-부탄올, n-펜탄올 등이 있으며, 메탄올, 에탄올 등의 물비가 높으면 마그네슘화합물의 침전이 형성될 수 있다. 탄소수 5 이하의 알코올의 마그네슘화합물에 대한 물비는 0.5~6몰이며, 특히 0.5~3 몰이 바람직하다. 탄소수 5 이하의 알코올은 상기 예들 중에서도 에탄올이 바람직하며, 특히 에탄올과 메탄올 함께 사용하는 것이 더 바람직하다.

- <31> 본 발명의 촉매는 상기와 같이 형성된 혼합물에 하기 화학식 1로 나타내는 4 개의 할로젠화티탄 화합물을 접촉시켜 형성된다.
- <32> [화학식 1]
- <33>  $Ti(OR)_nX_{4-n}$
- <34> 상기 식에서,
- <35> R은 탄화수소이고, n은  $0 \leq n < 4$  범위의 정수이고, X는 할로젠이다.
- <36> 이러한 할로젠화티탄 화합물의 구체적인 예를 들면,  $TiCl_4$ ,  $TiBr_4$ ,  $TiI_4$ 와 같은 티탄테트라할라이드;  $Ti(OCH_3)Cl_3$ ,  $Ti(OC_2H_5)Cl_3$ ,  $Ti(OC_2H_5)Br_3$  등과 같은 알콕시티탄트리할라이드;  $Ti(OCH_3)_2Cl_2$ ,  $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$ ,  $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$  등과 같은 알콕시티탄디할라이드;  $Ti(OCH_3)_3Cl$ ,  $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ ,  $Ti(OC_2H_5)_3Br$ 과 같은 알콕시트리티탄할라이드 등이며, 그 중에서 티탄테트라할라이드가 바람직하며, 특히 사염화티탄이 더욱 바람직하다.
- <37> 상기 마그네슘 화합물의 균질용액에 탄소수 5 이하의 알코올을 가하여 형성된 혼합물을 할로젠화티탄 화합물과 접촉하면, 마그네슘 화합물의 균질용액에 탄소수 5 이하의 알코올을 가하지 않고 할로젠화티탄 화합물과 접촉한 촉매보다 촉매의 평균입도가 크게 증가한다. 즉 균질용액과 티탄 화합물을 반응시키기 전의 탄소수 5 이하의 알코올 첨가는 최종 제조된 촉매의 평균입도를 증가시키는 효과가 있으며, 특히 에탄올과 메탄올과 혼합하여 사용하면 평균입도크기가 크게 증가하며 100  $\mu m$  미만의 미세입자도 현저히 감소한다.
- <38> 마그네슘 화합물의 균질용액 혹은 혼합물과 할로젠화티탄 화합물의 반응온도는  $-50 \sim 100$   $^{\circ}C$  이며 바람직하게는  $-20 \sim 80$   $^{\circ}C$  이며, 특히  $10 \sim 50$   $^{\circ}C$  가 유용하다. 이것은 최

초 균질용액 혹은 혼합물과 할로젠화티탄 화합물의 반응온도이며, 반응은 균질용액 혹은 혼합물을 반응기에서 교반하며 일정한 양의 할로젠화티탄 화합물을 일정한 시간동안 조금씩 가하는 형태로 진행되며 반응이 끝나면 슬러리 형태의 화합물은 온도를 가하거나 다른 형태의 티탄화합물을 가하여 후처리할 수 있다.

<39> 할로젠화티탄 화합물과의 반응온도와 함께 균질용액 혹은 혼합물의 마그네슘 농도는 촉매의 평균크기에 영향을 미치며, 마그네슘의 농도는 5~100 g/l, 바람직하게는 10~50 g/l 가 유용하다. 촉매의 농도는 마그네슘화합물을 가용성 용매에 용해할 때 탄화수소 용매의 양으로 조절할 수 있으며, 균질용액 혹은 혼합물의 마그네슘화합물의 농도가 증가할수록 촉매의 평균입도가 감소하는 경향을 나타낸다

<40> 이하의 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 단 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이지 이들 만으로 한정하는 것이 아니다.

<41> [실시예]

<42> 실시예 1

<43> (촉매 제조)

<44> 무수 이염화마그네슘 12.5 g, 2-에틸헥실 알코올 64.5 ml와 헥산 300 ml를 충분한 양의 질소로 치환시킨 내압용 유리반응기에 넣고 120 °C에서 3 시간 동안 교반한다. 마그네슘화합물이 완전히 녹아 균질용액이 되면 실온으로 온도를 낮추고 전체 부피가 500 ml가 되도록 헥산을 가한다. 10 분 동안 교반하고 7.8 ml의 에탄올과 5.3 ml의 메탄올을 가하고 1 시간 가량 교반한다.

<45> 에탄올, 및 메탄올을 가한 혼합용액의 온도를 35 °C가 되도록 유지하며 75 ml의

TiCl<sub>4</sub>를 조금씩 일정량을 3 시간에 걸쳐 천천히 가한다. TiCl<sub>4</sub>를 완전히 가한 후 1 시간 더 교반하고 형성된 고형성분을 침전시킨다. 상층의 용액을 제거하고 헥산을 600 ml 가 되도록 가하여 침전 고형물내 티탄 성분의 몰비와 용액중 티탄성분이 1 : 1.5 가 되도록 맞춘 후 혼합물의 온도를 80 ℃에서 2 시간 교반한 후 고형성분을 여과하고 사염화 티탄이 검출되지 않을 때까지 다량의 헥산으로 여러 번 세정한다. 이렇게 얻은 고형상을 잘 건조한 촉매는 티탄 3.5 중량%, 염소 56.2 중량%, 마그네슘 16.3 중량%의 함량을 나타내었다.

<46> (중합)

<47> 질소로 충분히 치환한 2 l 의 스테인레스제 오토클레이브에 1 l 의 정제 헥산을 넣고 온도를 80 ℃로 맞춘 후, 4 밀리몰의 트리에틸알루미늄을 넣고 뒤이어 상기 언급한 방법으로 제조된 고형의 촉매성분을 티탄원자 기준으로 0.02 밀리몰을 가했다. 반응기 내의 압력이 45 psi가 되도록 수소를 가하고 반응기의 압력이 128 psi가 되도록 유지하며 에틸렌을 2 시간 동안 가하여 중합을 했다. 중합 후 슬러리 형태의 중합물은 여과하여 분말형태의 고분자가 187 g 생성되었다. 이 고분자의 용융지수(melt index)는 3.10(5 kg/10min)이고, 겉보기밀도(bulk density)는 0.35, 평균입도는 366 μm 이었다. 이 결과를 표 1에 나타내었다.

<48> 실시예 2

<49> (촉매 제조)

<50> 무수 이염화마그네슘 21.8 g, 2-에틸헥실 알코올 112.5 ml와 헥산 300 ml를 충분한 양의 질소로 치환시킨 내압용 유리반응기에 넣고 120 ℃에서 3 시간 동안 교반한다. 마

그네슘화합물이 완전히 녹아 균질용액이 되면 실온으로 온도를 낮추고 전체 부피가 500 ml가 되도록 헥산을 가한다. 10 분가량 교반하고 13.5 ml의 에탄올과 9.3 ml의 메탄올을 가하고 1 시간 가량 교반한다.

<51> 에탄올, 메탄올을 가한 혼합용액의 온도를 35 °C가 되도록 유지하며 131 ml의  $\text{TiCl}_4$ 를 조금씩 일정량을 3 시간에 걸쳐 천천히 가한다.  $\text{TiCl}_4$ 를 완전히 가한 후 1 시간 더 교반한 후 형성된 고형성분을 침전시킨다. 상층의 용액을 제거하고 헥산을 600 ml가 되도록 가하여 침전 고형물내 티탄 성분의 몰비와 용액중 티탄성분이 1 : 1.5 가 되도록 맞춘 후 혼합물의 온도를 80 °C에서 2 시간 교반한 후 고형성분을 여과하고 사염화티탄이 검출되지 않을 때까지 다량의 헥산으로 여러 번 세정한다. 이렇게 얻은 고체 물질을 잘 건조한 촉매는 티탄 3.2 중량%, 염소 56.2 중량%, 마그네슘 16.5 중량%의 함량을 나타내었다.

<52> (중합)

<53> 상기에서 제조된 촉매를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1의 중합방법과 같은 방법으로 에틸렌을 중합하였으며 중합 결과는 표 1에 나타내었다.

<54> 비교예 1

<55> (촉매 제조)

<56> 무수 이염화마그네슘 21.8 g, 2-에틸헥실 알코올 112.5 ml와 헥산 100 ml를 충분한 양의 질소로 치환시킨 내압용 유리반응기에 넣고 120 °C에서 3 시간 동안 교반한다. 마그네슘 화합물이 완전히 녹아 균질용액이 되면 실온으로 온도를 낮추고 75 ml의  $\text{TiCl}_4$ 와 헥산 400 ml를 다른 내압용 유리반응기에 넣고 교반하며 위에서 형성된 마그네슘 균



질용액을 3 시간에 걸쳐 천천히 가한다. 완전히 가한 후 1 시간 더 교반하고 혼합물의 온도를 80 ℃에서 2 시간 교반한 후 고형성분을 여과하고 사염화티탄이 검출되지 않을 때까지 다량의 헥산으로 여러 번 세정한다. 이렇게 얻은 고형상을 잘 건조한 촉매는 티탄 4.7 중량%, 염소 61.1 중량%, 마그네슘 18.3 중량%의 함량을 나타내었다.

<57> (중합)

<58> 상기에서 제조된 촉매를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1의 중합방법과 같은 방법으로 에틸렌을 중합하였으며 중합 결과는 표 1에 나타내었다.

<59> 비교예 2

<60> (촉매 제조)

<61> 무수 이염화마그네슘 21.8 g, 2-에틸헥실 알코올 112.5 ml와 헥산 300 ml를 충분한 양의 질소로 치환시킨 내압용 유리반응기에 넣고 120 ℃에서 3 시간 동안 교반한다. 마그네슘화합물이 완전히 녹아 균질용액이 되면 실온으로 온도를 낮추고 전체 부피가 500 ml가 되도록 헥산을 가한다.

<62> 균질용액의 온도를 25 ℃가 되도록 유지하며 131 ml의  $TiCl_4$ 를 조금씩 일정량을 3 시간에 걸쳐 천천히 가한다.  $TiCl_4$ 를 완전히 가한 후 1 시간 더 교반한 후 형성된 고형성분을 침전시킨다. 상층의 용액을 제거하고 헥산을 600 ml가 되도록 가하여 침전 고형물내 티탄 성분의 몰비와 용액중 티탄성분이 1 : 1.5가 되도록 맞춘 후 혼합물의 온도를 80 ℃에서 2 시간 교반한 후 고형성분을 여과하고 사염화티탄이 검출되지 않을 때까지 다량의 헥산으로 여러 번 세정한다. 이렇게 얻은 고체물질을 잘 건조한 촉매는 티탄 2.7 중량%, 염소 68.9 중량%, 마그네슘 22.0 중량%의 함량을 나타내었다.

<63> (중합)

<64> 상기에서 제조된 촉매를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1의 중합방법과 같은 방법으로 에틸렌을 중합하였으며 중합 결과는 표 1에 나타내었다.

<65> 비교예 3

<66> (촉매 제조)

<67> 균질용액의 온도를 35 ℃로 유지한 것을 제외하고는 비교예 2의 촉매제조와 동일한 방법으로 중합촉매를 제조하였다. 촉매성분 분석결과, 티탄 3.1 중량%, 염소 61.8 중량%, 마그네슘 20.4 중량%의 함량을 나타내었다.

<68> (중합)

<69> 상기에서 제조된 촉매를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1의 중합방법과 같은 방법으로 에틸렌을 중합하였으며 중합 결과는 표 1에 나타내었다.

<70> **【표 1】**

구 분		실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2	비교예 3
생성량(g)		187	170	121	225	208
용융지수(MI; 5kg/10min)		3.10	1.92	3.65	20.1	12.0
MFR(21.6kg/2.16kg)		33.2	33.5	33.8	30.5	30.0
겉보기 밀도(BD; g/ml)		0.35	0.32	0.21	0.35	0.34
활성(kg-PE/mmol-Ti)		9.4	8.5	6.1	11.3	10.4
고 분 자 입 도	평균입도( $\mu\text{m}$ )	366	153	97.2	183	168
	105 $\mu\text{m}$ 미만 입자(%)	2.0	16.6	54.3	16.9	13.9
	>841 $\mu\text{m}$ (%)	0.8	0	0	0	0
	841 $\mu\text{m}$ ~500 $\mu\text{m}$ (%)	25.3	0	0	0	0
	500 $\mu\text{m}$ ~250 $\mu\text{m}$ (%)	50.0	6.5	7.1	24.1	12.4
	250 $\mu\text{m}$ ~177 $\mu\text{m}$ (%)	14.3	26.3	12.1	28.6	31.6
	177 $\mu\text{m}$ ~105 $\mu\text{m}$ (%)	7.5	50.6	26.5	30.4	42.1
	105 $\mu\text{m}$ ~44 $\mu\text{m}$ (%)	1.8	16.2	37.9	14.4	12.7
<44 $\mu\text{m}$ (%)		0.2	0.5	16.5	2.5	1.2

<71> 실시예 3

## &lt;72&gt; (촉매 제조)

<73> 에탄올과 메탄올을 가한 혼합용액의 온도를 25 ℃로 유지한 것을 제외하고는 실시예 1의 촉매제조와 동일한 방법으로 중합촉매를 제조하였다. 촉매성분 분석결과 티탄 2.9 중량%, 염소 55.6 중량%, 마그네슘 16.9 중량%의 함량을 나타내었다.

## &lt;74&gt; (중합)

<75> 상기에서 제조된 촉매를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1의 중합방법과 같은 방법으로 에틸렌을 중합하였으며 중합 결과는 표 2에 나타내었다.

<76> 실시예 4

## &lt;77&gt; (촉매 제조)

<78> 무수 이염화마그네슘 17.0 g, 2-에틸헥실 알코올 87.7 ml와 헥산 300 ml를 충분한 양의 질소로 치환시킨 내압용 유리반응기에 넣고 120 ℃에서 3 시간 동안 교반한다. 마그네슘화합물이 완전히 녹아 균질용액이 되면 실온으로 온도를 낮추고 전체 부피가 500 ml가 되도록 헥산을 가한다. 10 분가량 교반하고 10.6 ml의 에탄올과 7.2 ml의 메탄올을 가하고 1 시간 가량 교반한다.

<79> 에탄올, 메탄올을 가한 혼합용액의 온도를 25 ℃가 되도록 유지하며 102 ml의  $\text{TiCl}_4$ 를 조금씩 일정량을 3 시간에 걸쳐 천천히 가한다.  $\text{TiCl}_4$ 를 완전히 가한 후 1 시간 더 교반한 후 형성된 고형성분을 침전시킨다. 상층의 용액을 제거하고 헥산을 600 ml가 되도록 가하여 침전 고형물내 티탄 성분의 몰비와 용액중 티탄성분이 1 : 1.5가 되도록 맞춘 후 혼합물의 온도를 80 ℃에서 2 시간 교반한 후 고형성분을 여과하고 사염화 티탄이 검출되지 않을 때까지 다량의 헥산으로 여러 번 세정한다. 이렇게 얻은 고체물

질을 잘 건조한 촉매는 티탄 3.3 중량%, 염소 55.5 중량%, 마그네슘 16.8 중량%의 함량을 나타내었다.

<80> (중합)

<81> 상기에서 제조된 촉매를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1의 중합방법과 같은 방법으로 에틸렌을 중합하였으며 중합 결과는 표 2에 나타내었다.

<82> 실시예 5

<83> (촉매 제조)

<84> 무수 이염화마그네슘 18.4 g, 2-에틸헥실 알코올 94.9 ml와 헥산 300 ml를 충분한 양의 질소로 치환시킨 내압용 유리반응기에 넣고 120 °C에서 3 시간 동안 교반한다. 마그네슘화합물이 완전히 녹아 균질용액이 되면 실온으로 온도를 낮추고 전체 부피가 500 ml가 되도록 헥산을 가한다. 10 분가량 교반하고 11.4 ml의 에탄올과 7.8 ml의 메탄올을 가하고 1 시간 가량 교반한다.

<85> 에탄올, 메탄올을 가한 혼합용액의 온도를 25 °C가 되도록 유지하며 110 ml의  $TiCl_4$ 를 조금씩 일정량을 3 시간에 걸쳐 천천히 가한다.  $TiCl_4$ 를 완전히 가한 후 1 시간 더 교반한 후 형성된 고형성분을 침전시킨다. 상층의 용액을 제거하고 헥산을 600 ml가 되도록 가하여 침전 고형물내 티탄 성분의 몰비와 용액중 티탄성분이 1 : 1.5가 되도록 맞춘 후 혼합물의 온도를 80 °C에서 2 시간 교반한 후 고형성분을 여과하고 사염화티탄이 검출되지 않을 때까지 다량의 헥산으로 여러 번 세정한다. 이렇게 얻은 고체 물질을 잘 건조한 촉매는 티탄 2.9 중량%, 염소 57.1 중량%, 마그네슘 16.6 중량%의 함량을 나타내었다.

<86> (중합)

<87> 상기에서 제조된 촉매를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1의 중합방법과 같은 방법으로 에틸렌을 중합하였으며 중합 결과는 표 2에 나타내었다.

<88> 실시예 6

<89> (촉매 제조)

<90> 에탄올과 메탄올을 가한 혼합용액의 온도를 25 ℃로 유지한 것을 제외하고는 실시예 2의 촉매제조와 동일한 방법으로 중합촉매를 제조하였다. 촉매성분 분석결과, 티탄 3.2 중량%, 염소 55.4 중량%, 마그네슘 16.2 중량%의 함량을 나타내었다.

<91> (중합)

<92> 상기에서 제조된 촉매를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1의 중합방법과 같은 방법으로 에틸렌을 중합하였으며 중합 결과는 표 2에 나타내었다.

<93> 실시예 7

<94> (촉매 제조)

<95> 무수 이염화마그네슘 15.2 g, 2-에틸헥실 알코올 78.4 ml와 헥산 300 ml를 충분한 양의 질소로 치환시킨 내압용 유리반응기에 넣고 120 ℃에서 3 시간 동안 교반한다. 마그네슘 화합물이 완전히 녹아 균질용액이 되면 실온으로 온도를 낮추고 전체 부피가 500 ml가 되도록 헥산을 가한다. 10 분 가량 교반하고 9.4 ml의 에탄올과 6.5 ml의 메탄올을 가하고 1 시간 가량 교반한다.

<96> 에탄올, 및 메탄올을 가한 혼합용액의 온도를 35 ℃가 되도록 유지하며 91.2 ml의  $\text{TiCl}_4$ 를 조금씩 일정량을 3 시간에 걸쳐 천천히 가한다.  $\text{TiCl}_4$ 를 완전히 가한 후 1 시

간 더 교반한 후 형성된 고형성분을 침전시킨다. 상층의 용액을 제거하고 헥산을 600 ml가 되도록 가하여 침전 고형물내 티탄 성분의 몰비와 용액중 티탄성분이 1 : 1.5 가 되도록 맞춘 후 혼합물의 온도를 80 ℃에서 2 시간 교반한 후 고형성분을 여과하고 사염화티탄이 검출되지 않을 때까지 다량의 헥산으로 여러 번 세정한다. 이렇게 얻은 고체 물질을 잘 건조한 촉매는 티탄 3.3 중량%, 염소 56.9 중량%, 마그네슘 16.2 중량%의 함량을 나타내었다.

<97> (중합)

<98> 상기에서 제조된 촉매를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1의 중합방법과 같은 방법으로 에틸렌을 중합하였으며 중합 결과는 표 2에 나타내었다.

<99> 실시예 8

<100> (촉매 제조)

<101> 에탄올과 메탄올을 가한 혼합용액의 온도를 35 ℃로 유지한 것을 제외하고는 실시예 4의 촉매제조와 동일한 방법으로 중합촉매를 제조하였다. 촉매성분 분석결과, 티탄 3.7 중량%, 염소 56.3 중량%, 마그네슘 16.9 중량%의 함량을 나타내었다.

<102> (중합)

<103> 상기에서 제조된 촉매를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1의 중합방법과 같은 방법으로 에틸렌을 중합하였으며 중합 결과는 표 2에 나타내었다.

<104> 실시예 9

<105> (촉매 제조)

<106> 에탄올과 메탄올을 가한 혼합용액의 온도를 35 ℃로 유지한 것을 제외하고는 실시

에 5의 촉매제조와 동일한 방법으로 중합촉매를 제조하였다. 촉매성분 분석결과, 티탄 2.7 중량%, 염소 57.7 중량%, 마그네슘 18.3 중량%의 함량을 나타내었다.

<107> (중합)

<108> 상기에서 제조된 촉매를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1의 중합방법과 같은 방법으로 에틸렌을 중합하였으며 중합 결과는 표 2에 나타내었다.

<109> 실시예 10

<110> (촉매 제조)

<111> 무수 이염화마그네슘 17.0 g, 2-에틸헥실 알코올 87.7 ml와 헥산 300 ml를 충분한 양의 질소로 치환시킨 내압용 유리반응기에 넣고 120 °C에서 3 시간 동안 교반한다. 마그네슘화합물이 완전히 녹아 균질용액이 되면 실온으로 온도를 낮추고 전체 부피가 500 ml가 되도록 헥산을 가한다. 10 분가량 교반하고 10.6 ml의 에탄올, 3.6 ml의 메탄올, n-부탄올 8.2 ml를 가하고 1 시간 가량 교반한다.

<112> 에탄올, 메탄올과 부탄올을 가한 혼합용액의 온도를 25 °C가 되도록 유지하며 102 ml의  $\text{TiCl}_4$ 를 조금씩 일정량을 3 시간에 걸쳐 천천히 가한다.  $\text{TiCl}_4$ 를 완전히 가한 후 1 시간 더 교반한 후 형성된 고형성분을 여과하고 사염화티탄이 검출되지 않을 때까지 다량의 정제 헥산으로 세정한 후 헥산 600 ml와  $\text{TiCl}_4$  34 ml를 가한후 혼합물의 온도를 65 °C에서 2 시간 교반한 후 고형성분을 여과하고 사염화티탄이 검출되지 않을 때까지 다량의 헥산으로 여러 번 세정한다. 이렇게 얻은 고형상을 잘 건조한 촉매는 티탄 7.4 중량%, 염소 62.2 중량%, 마그네슘 15.3 중량%의 함량을 나타내었다.

<113> (중합)

<114>       상기에서 제조된 촉매를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1의 중합방법과 같은 방법으로 에틸렌을 중합하였으며 중합 결과는 표 2에 나타내었다.

<115> 실시예 11

<116>       (촉매 제조)

<117>       무수 이염화마그네슘 12.5 g, 2-에틸헥실 알코올 64.5 ml와 헥산 300 ml를 충분한 양의 질소로 치환시킨 내압용 유리반응기에 넣고 120 °C에서 3 시간 동안 교반한다. 마그네슘 화합물이 완전히 녹아 균질용액이 되면 실온으로 온도를 낮추고, 전체 부피가 500 ml가 되도록 헥산을 가한다. 10 분 동안 교반하고 7.8 ml의 에탄올과 5.3 ml의 메탄올을 가하고 1 시간 가량 교반한다.

<118>       에탄올, 및 메탄올을 가한 혼합물의 온도가 25 °C가 되도록 유지하며 75 ml의  $TiCl_4$ 를 조금씩 일정량을 3 시간에 걸쳐 천천히 가한다.  $TiCl_4$ 를 완전히 가한 후 1 시간 더 교반하고 혼합물의 온도를 80 °C에서 2 시간 교반한 후, 고형성분을 여과하고 사염화티탄이 검출되지 않을 때까지 다량의 헥산으로 여러 번 세정한다. 이렇게 얻은 고형상을 잘 건조한 촉매는 티탄 3.2 중량%, 염소 57.4 중량%, 마그네슘 17.0 중량%의 함량을 나타내었다.

<119>       (중합)

<120>       상기에서 제조된 촉매를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1의 중합방법과 같은 방법으로 에틸렌을 중합하였으며 중합 결과는 표 2에 나타내었다.

<121> 실시예 12

<122>       (촉매 제조)



<123>      무수 이염화마그네슘 12.5 g, 2-에틸헥실 알코올 64.5 ml와 헥산 300 ml를 충분한 양의 질소로 치환시킨 내압용 유리반응기에 넣고 120 °C에서 3 시간 동안 교반한다. 마그네슘 화합물이 완전히 녹아 균질용액이 되면 실온으로 온도를 낮추고 전체 부피가 500 ml가 되도록 헥산을 가한다. 10 분 동안 교반하고 7.8 ml의 에탄올과 5.3 ml의 메탄올을 가하고 1 시간 가량 교반한다.

<124>      에탄올, 및 메탄올을 가한 혼합물의 온도가 25 °C가 되도록 유지하며 50 ml의  $\text{TiCl}_4$ 를 조금씩 일정량을 3 시간에 걸쳐 천천히 가한다.  $\text{TiCl}_4$ 를 완전히 가한 후 1 시간 더 교반하고 고형성분을 여과하여 사염화티탄이 검출되지 않을 때까지 다량의 헥산으로 여러 번 세정하고 25 ml의  $\text{TiCl}_4$ 를 1 시간에 걸쳐 가한다. 이 혼합물의 온도를 80 °C에서 2 시간 교반한 후 고형성분을 여과하고 사염화티탄이 검출되지 않을 때까지 다량의 헥산으로 여러 번 세정한다. 이렇게 얻은 고형상을 잘 건조한 촉매는 티탄 5.4 중량%, 염소 58.5 중량%, 마그네슘 16.5 중량%의 함량을 나타내었다.

<125>      (중합)

<126>      상기에서 제조된 촉매를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1의 중합방법과 같은 방법으로 에틸렌을 중합하였으며 중합 결과는 표 2에 나타내었다.

<127>

【표 2】

구 분		실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12
생성량(g)		206	177	172	213	185	174	178	227	189	243
용융지수(MI; 5kg/10min)		4.43	2.01	3.46	4.97	3.92	2.66	2.42	8.86	4.10	5.40
MFR(21.6kg/2.16kg)		33.6	33.3	33.1	33.4	33.7	34.2	32.7	34.7	33.6	33.8
겉보기 밀도(BD; g/ml)		0.34	0.35	0.34	0.33	0.35	0.34	0.33	0.34	0.33	0.34
활성(kg-PE/mmol-Ti)		10.3	8.9	8.6	10.7	9.3	8.7	8.9	11.4	9.5	12.2
고 분 자  입 도	평균입도(μm)	336	170	148	97	244	222	209	205	359	265
	105 μm 미만 입자(%)	2.6	13.1	17.8	57.6	5.7	5.2	5.4	6.1	2.7	5.5
	>841 μm (%)	0.3	0	0	0	0	0	0	0	0.5	0
	841 μm~500 μm(%)	18.6	0	0	0	1.5	0.1	0	0	23.6	3.5
	500 μm~250 μm(%)	52.3	10.7	3.92	0.4	46.3	37.1	28.6	27.0	49.7	51.4
	250 μm~177 μm(%)	16.6	35.1	25.9	6.9	28.0	34.1	39.6	39.2	14.8	24.2
	177 μm~105 μm(%)	9.5	41.1	52.4	35.1	18.7	23.6	26.4	27.7	8.8	15.5
	105 μm~44 μm(%)	2.3	12.6	17.3	55.2	5.2	5.0	5.1	5.7	2.1	5.0
<44 μm(%)	0.3	0.5	0.5	2.4	0.5	0.2	0.3	0.4	0.5	0.5	

【발명의 효과】

<128> 본 발명의 제조방법은 실온(25 ℃) 이상의 상대적으로 높은 온도에서 마그네슘화합물의 균질용액에 4 개의 할로젠화 티탄과 접촉시켜도 제조되는 고휘 촉매의 중합체는 입도 분포가 매우 균일하고, 촉매 제조시 촉매 입도 크기의 조절이 용이하여 다양한 입도 분포를 갖는 중합체의 제조가 가능하며, 바람직하지 않은 미세입자의 양이 적은 중합체의 제조가 가능할 뿐만 아니라, 이를 적용한 올레핀 중합에 있어서, 촉매의 활성 및 비중이 매우 높고, MFR(melt flow ratio, 21.4kg/2.14kg)이 큰 중합체를 얻을 수 있다.

**【특허청구범위】****【청구항 1】**

마그네슘, 티탄, 및 할로젠을 필수성분으로 하는 폴리올레핀 중합용 티탄 촉매의 제조방법에 있어서,

a) i) 마그네슘 화합물

ii) 탄소수 6 이상의 알코올; 및

iii) 탄화수소 용매

를 교반시켜서 균질용액을 제조하는 단계;

b) 상기 a)단계에서 얻어진 균질용액에 탄소수 5 이하의 알코올을 첨가하여 혼합물을 제조하는 단계;

c) 상기 b)단계에서 얻어진 혼합물을 할로겐화티탄 화합물과 접촉시키는 단계

를 포함하는 폴리올레핀 중합용 티탄 촉매의 제조방법.

**【청구항 2】**

제 1 항에 있어서,

상기 a)단계 i)의 마그네슘 화합물 1 몰에 대한 ii)의 탄소수 6 이상의 알코올의 투입량은 0.5 내지 10 몰이고, iii)의 탄화수소 용매의 투입량은 15 몰 이상인 폴리올레핀 중합용 티탄 촉매의 제조방법.

**【청구항 3】**

제 1 항에 있어서,

상기 a)단계에서 얻어진 균질용액의 마그네슘 농도가 5 내지 10 g/ℓ 인 폴리올레핀 중합용 티탄 촉매의 제조방법.

**【청구항 4】**

제 1 항에 있어서,

상기 b)단계의 탄소수 5 이하의 알코올의 첨가량이 마그네슘 화합물 1 몰당 0.5~6 몰인 폴리올레핀 중합용 티탄 촉매의 제조방법.

**【청구항 5】**

제 1 항에 있어서,

상기 c)단계의 혼합물과 할로겐화티탄 화합물의 접촉온도가 -50 내지 100 ℃인 폴리올레핀 중합용 티탄 촉매의 제조방법.

**【청구항 6】**

제 1 항에 있어서,

상기 a)단계 i)의 마그네슘 화합물이 염화마그네슘, 브롬화마그네슘, 불화마그네슘, 또는 요드화마그네슘의 할로겐화마그네슘; 메톡시염화마그네슘, 에톡시염화마그네슘, 이소프로톡시염화마그네슘, 부톡시염화마그네슘, 또는 옥톡시염화마그네슘의 알콕시할로겐화마그네슘; 페녹시염화마그네슘의 알릴옥시 할로겐화 마그네슘; 및 에톡시마그네슘, 이소프로톡시마그네슘, 또는 부톡시마그네슘의 알콕시마그네슘으로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되는 폴리올레핀 중합용 티탄 촉매의 제조방법.

## 【청구항 7】

제 1 항에 있어서,

상기 a)단계 ii)의 탄소수 6 이상의 알코올이 n-헥산을, n-헵탄을, n-옥탄을, 데칸을, 도데칸을, 2-메틸펜탄을, 2-에틸부탄을, 또는 2-에틸헥산의 알리파틱 알코올; 시클로헥산을, 또는 메틸시클로헥산의 아릴시클릭 알코올; 및 벤질알콜, 메틸벤질알콜, 이소프로필벤질알콜, 또는  $\alpha$ -메틸벤질알콜의 아로마틱 알코올로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되는 폴리올레핀 중합용 티탄 촉매의 제조방법.

## 【청구항 8】

제 1 항에 있어서,

상기 a)단계 iii)의 탄화수소 용매가 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 데칸, 도데칸, 테트라데칸, 또는 케로센의 알리파틱 탄화수소; 시클릭펜탄, 시클릭헥산, 시클릭옥탄, 메틸시클릭펜탄, 또는 메틸시클릭헥산의 알리시클릭 탄화수소; 벤젠, 톨루엔, 자이렌, 에틸벤젠, 또는 큐멘의 아로마틱 탄화수소; 및 디클로로에탄, 디클로로펜탄, 트리클로로에탄, 사염화탄소, 또는 클로로벤젠의 할로겐화 탄화수소로 이루어진 군으로부터 선택되는 폴리올레핀 중합용 티탄 촉매의 제조방법.

## 【청구항 9】

제 1 항에 있어서,

상기 b)단계의 탄소수 5 이하의 알코올이 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, n-부탄올, tert-부탄올, 및 n-펜탄올로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되는 폴리올레핀 중합용 티탄 촉매의 제조방법.

## 【청구항 10】

제 1 항에 있어서,

상기 c)단계의 할로젠화티탄 화합물이  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{TiBr}_4$ , 또는  $\text{TiI}_4$ 의 티탄테트라할라이드;  $\text{Ti}(\text{OCH}_3)\text{Cl}_3$ ,  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3$ , 또는  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Br}_3$ 의 알콕시티탄트리할라이드;  $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ , 또는  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ 의 알콕시티탄디할라이드; 및  $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_3\text{Cl}$ ,  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ , 또는  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$ 의 알콕시트리티탄할라이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 폴리올레핀 중합용 티탄 촉매의 제조방법.

## 【청구항 11】

제 1 항에 있어서,

- a) 염화마그네슘에 2-에틸헥실알코올 및 헥산을 가하고, 100~150 °C의 온도에서 교반하며 용해시켜 염화마그네슘 균질용액을 제조하는 단계;
- b) 상기 a)단계의 염화마그네슘 균질용액에 에탄올 및 메탄올을 가하여 혼합물을 제조하는 단계; 및
- c) 상기 b)단계의 혼합물을 사염화티탄과 10~50 °C에서 접촉시키는 단계를 포함하는 폴리올레핀 중합용 티탄 촉매의 제조방법.

## 【청구항 12】

제 1 항 기재의 제조방법으로 제조되는 폴리올레핀 중합용 고품 티탄 촉매.